

ORGANIC-INORGANIC COMPOSITE MATERIAL PARTICLE ITS PRODUCTION AND USE THEREOF

Patent Number: JP9194593
Publication date: 1997-07-29
Inventor(s): KURAMOTO SHIGEFUMI
Applicant(s): NIPPON SHOKUBAI CO LTD
Requested Patent: ☐ JP9194593
Application Number: JP19960003413 19960111
Priority Number(s):
IPC Classification: C08G77/04; G03G9/08; G03G9/087
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composite material particle excellent in hardness, mechanical strength, elasticity, hydrophobic nature, etc., useful as an additive for an electrostatic image development, by subjecting plural kinds of specific organic silicone compounds to cohydrolysis/polycondensation reaction.

SOLUTION: (A) A silicone compound of formula I ($R<1>$ is a 1-20C organic group; X is a hydrolyzable group; (m) is an integer of 0-3) (e.g. vinyltrimethoxysilane, etc.) and (B) a silicone compound of formula II ($R<2>$ and $R<4>$ are each a 1-20C organic group; Y and Z are each a hydrolyzable group; $R<3>$ is a bifunctional organic group; (n) and (p) are each an integer of 0-2) (e.g. triethoxysilylethyltrimethoxysilane) are hydrolyzed in the presence of an aqueous solution of dodecylbenzenesulfonic acid at 80 deg.C for 30 minutes, mixed with methanol and dripped to aqueous solution of ammonia to carry out polycondensation reaction. A prepared suspension is spray-dried, baked at 200 deg.C for 2 hours in an N₂ atmosphere and group by a jet mill to give the objective composite material particle.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-194593

(43) 公開日 平成9年(1997)7月29日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 77/04	NUA		C 0 8 G 77/04	NUA
G 0 3 G 9/08			G 0 3 G 9/08	3 6 5
9/087				3 7 1
				3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願平8-3413

(22) 出願日 平成8年(1996)1月11日

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 倉本 成史

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(74) 代理人 弁理士 八田 幹雄 (外1名)

(54) 【発明の名称】 有機質-無機質複合体粒子、その製法及び用途

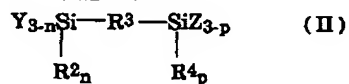
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 硬度、機械的強度、弾性、疎水性等といった諸特性に優れ、トナー用添加剤として好適な有機質-無機質複合体粒子を提供する。

【解決手段】 下記一般式 (I)



(式中 R^1 は、 $C_1 \sim C_{20}$ の有機基、 X は加水分解性基、 m は0~3の整数である。) で表されるシリコン化合物 (A) と、下記一般式 (II)



(式中 R^2 、 R^4 は $C_1 \sim C_{20}$ の有機基、 Y 、 Z は加水分解性基、 R^3 は2価の有機基、 n 、 p はそれぞれ0~2の整数である。) で表されるシリコン化合物 (B) とを (但し、一般式 (I) における $m=2$ または3でかつ一般式 (II) における $n=p=2$ の場合は除く。) 、共加水分解・重縮合反応させて得られた有機質-無機質複合体粒子。

【特許請求の範囲】

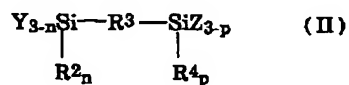
【請求項1】 下記一般式 (I)

【化1】



(式中 R^1 は、 $C_1 \sim C_{20}$ の有機基、Xは加水分解性基、 m は0～3の整数である。なお、 m が2以上の場合は、複数の R^1 は同一であっても異なっても良く、また $4-m$ が2以上の場合は複数のXは同一であっても異なっても良い。)で表されるシリコン化合物(A)と、下記一般式(II)

【化2】



(式中 R^2 、 R^4 は $C_1 \sim C_{20}$ の有機基、Y、Zは加水分解性基、 R^3 は2価の有機基、 n 、 p はそれぞれ0～2の整数である。なお、 n が2である場合、複数の R^2 は同一であっても異なっても良く、同様に p が2である場合、複数の R^4 は同一であっても異なっても良く、また $3-n$ が2以上の場合は複数のYは同一であっても異なっても良く、同様に $3-p$ が2以上の場合は複数のZは同一であっても異なっても良い。)で表されるシリコン化合物(B)とを(但し、一般式(I)における $m=2$ または3でかつ一般式(II)における $n=p=2$ の場合は除く。)、共加水分解・重縮合反応させて得られた有機質-無機質複合体粒子。

【請求項2】 平均粒子径が $5\mu m$ 以下である請求項1に記載の有機質-無機質複合体粒子。

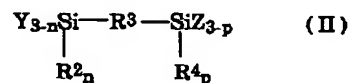
【請求項3】 下記一般式 (I)

【化3】



(式中 R^1 は、 $C_1 \sim C_{20}$ の有機基、Xは加水分解性基、 m は0～3の整数である。なお、 m が2以上の場合は、複数の R^1 は同一であっても異なっても良く、また $4-m$ が2以上の場合は複数のXは同一であっても異なっても良い。)で表されるシリコン化合物(A)と、下記一般式(II)

【化4】



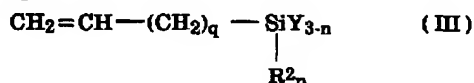
(式中 R^2 、 R^4 は $C_1 \sim C_{20}$ の有機基、Y、Zは加水分解性基、 R^3 は2価の有機基、 n 、 p はそれぞれ0～2の整数である。なお、 n が2である場合、複数の R^2 は同一であっても異なっても良く、同様に p が2である場合、複数の R^4 は同一であっても異なっても良く、また $3-n$ が2以上の場合は複数のYは同一であっても異なっても良く、同様に $3-p$ が2以上の場合は複数のZは同一であっても異なっても良い。)で表されるシリコン化合物(B)とを(但し、一般式(I)における $m=$

2または3でかつ一般式(II)における $n=p=2$ の場合は除く。)、共加水分解・重縮合反応させることを特徴とする有機質-無機質複合体粒子の製造方法。

【請求項4】 前記シリコン化合物(A)を酸の存在下で一部ないし全部加水分解して加水分解物および/またはその縮合物を得る加水分解工程と、前記加水分解物および/またはその縮合物を塩基の存在下で重縮合する重縮合工程を有し、この加水分解工程および重縮合工程のいずれか一方あるいは双方にシリコン化合物(B)を存在させてなる請求項3に記載の有機質-無機質複合体粒子の製造方法。

【請求項5】 前記シリコン化合物(B)が、①下記一般式(III)で表わされる化合物と下記一般式(IV)で表わされる化合物との反応、②下記一般式(III)で表わされる化合物と下記一般式(V)で表わされる化合物との反応、または③下記一般式(VI)で表わされる化合物と下記一般式(VII)で表わされる化合物との反応によって得られたものである請求項3または4に記載の有機質-無機質複合体粒子の製造方法。

【化5】

(式中、 q は0～20の整数である。)

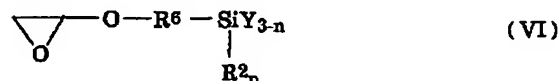
【化6】



【化7】

(式中、 R^5 は2価の有機基である。)

【化8】

(式中、 R^6 は2価の有機基である。)

【化9】

(式中、 R^7 は2価の有機基である。)

【請求項6】 前記シリコン化合物(A)と前記シリコン化合物(B)の配合割合が、シリコン化合物(A)1

モルに対して、シリコン化合物(B) 0.001~1モルの割合である請求項3~5のいずれかに記載の有機質-無機質複合体粒子の製造方法。

【請求項7】 上記シリコン化合物(A)が、上記一般式(I)において $m=0$ の化合物 SiX_4 、および上記一般式(I)において $m=1$ の化合物 R^1SiX_3 の混合物であり、かつ SiX_4 1~70モル%、 R^1SiX_3 99~30モル%の割合とされているものである請求項3~6のいずれかに記載の有機質-無機質複合体粒子の製造方法。

【請求項8】 前記酸が中和されることにより界面活性能を発揮するものである請求項4~7のいずれかに記載の有機質-無機質複合体粒子の製造方法。

【請求項9】 請求項1~2のいずれかに記載の有機質-無機質複合体粒子または請求項3~8のいずれかに記載の製造方法により得られる有機質-無機質複合体粒子からなるトナー用添加剤。

【請求項10】 請求項9に記載のトナー用添加剤を含有してなる静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機質-無機質複合体粒子、その製法及び用途に関するものである。本発明は、また、硬度、強度、弾性および疎水性といった特性に優れ、トナー用添加剤などとして好適な有機質-無機質複合体粒子およびその製法及び用途に関するものである。さらに本発明は、このような有機質-無機質複合体粒子を用いた帯電安定性、流動性等といった特性を向上させるトナー用添加剤、ならびにこれを配してなる静電荷像現像用トナーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】電子写真法においては、光導電体面上を静電荷像を形成し、この静電荷像上に、これと反対の電荷に帯電されたトナーを含む現像剤を接触させ、トナーを付着させて可視像を形成している。可視化されたトナー像は必要に応じて転写紙等に転写後、定着して複写物とされる。

【0003】このような静電荷像の現像において用いられるトナーを帯電させる方法としては、二成分現像方式では、一般にキャリアと呼ばれる物質と混合・拡散して荷電を付与することが行なわれており、また一成分現像方式でも、現像スリーブやトナー規制ブレードなどとの接触により荷電を付与することが行なわれる。いずれにおいても、トナーに均一かつ安定な荷電が付与されなければ、現像および転写の際に問題が生じる。例えば、現像像のスキヤベンジング効果や現像電極効果の欠如による現像画像の劣悪さ、もしくは現像像の転写性の悪さから感光面が汚染され易いといった問題である。

【0004】これらの問題を解決することを目的として、特開昭52-135739号には、トナー構成成分

としてアミノシランで処理した金属酸化物粉末あるいは二酸化珪素粉末を有する静電荷像現像用トナーが提案されている。このトナーにおいては正の帯電特性が維持できるため、現像性および転写性を向上させることができるものである。しかしながら、これらの金属酸化物粉末又は二酸化珪素粉末を、トナーの結着樹脂およびカーボンブラック等の着色剤と混合する場合において、その分散に長時間を要することや、製造したトナー粒子が凝集しやすいといった問題が残るものであった。

【0005】また、トナーの流動性向上と帯電安定性を図ることを目的として、トナー粒子に疎水性コロイダルシリカを添加することも知られており、実用化されている(例えば特公昭63-36499号などを参考のこと)。このようなコロイダルシリカを添加した場合、確かに流動性は向上するものの、前記と同様製造時の分散に長時間を有し、またトナーの帯電特性は充分なものとはいえないものであった。すなわち、複写枚数が1~2万枚を越えると、カブリの増大や画像濃度の低下が見られるという問題があった。この問題は高温多湿時に顕著に生じる。さらにこのような疎水性コロイダルシリカはかなり硬質なものであるため、現像時に感光体表面を傷付け易いといった問題もあった。

【0006】また例えば、架橋ポリメチルメタクリレート、架橋ポリ(スチレン-メチルメタクリレート)、架橋ポリ(ジビニルベンゼン)などの有機架橋粒子をトナーに添加することも提唱されているが、このような有機架橋粒子は比較的軟質なものであるため、キャリア汚染が発生するという問題があった。

【0007】また、これら疎水性コロイダルシリカ、有機架橋粒子のいずれもトナーの流動性、転写効率を十分に改善できず改良の余地があり、トナー用添加剤として適度な硬さを有し、かつ疎水性、すなわちコロナ帯電保持率の高いものが求められていた。

【0008】さらに特開昭63-101854号には、負の帯電特性を有するポリメチルシルセスキオキサン粉末を含有するトナーが、また特開昭63-101855号にはアミノ基含有シラン化合物で表面処理してなる正の帯電特性を有するポリメチルシルセスキオキサン粉末を含有するトナーがそれぞれ開示されている。このトナーは、良好な帯電特性を有するものであるが、ポリメチルシルセスキオキサンの機械的強度が低いいため、流動性が低下したり感光面が汚染され易くなり転写特性が悪くなるという問題が残るものであった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明は、新規な有機質-無機質複合体粒子、その製法及び用途を提供することを目的とするものである。本発明は、また、硬度、強度、弾性および疎水性といった特性に優れ、トナー用添加剤などとして好適な有機質-無機質複合体粒子およびその製法及び用途を提供するものである。さらに

本発明は、トナー用添加剤として使用した際に、トナー粒子の流動性、帯電特性、転写特性等の諸特性を改善することのできる有機質-無機質複合体粒子、およびこれを用いたトナー用添加剤、さらにこれを配してなる静電荷現像用トナーを提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記諸目的は、下記一般式(I)

【0011】

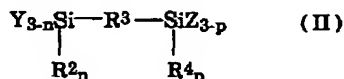
【化10】



【0012】(式中 R^1 は、 $C_1 \sim C_{20}$ の有機基、 X は加水分解性基、 m は0~3の整数である。なお、 m が2以上の場合は、複数の R^1 は同一であっても異なっても良く、また $4-m$ が2以上の場合は複数の X は同一であっても異なっても良い。)で表されるシリコン化合物(A)と、下記一般式(II)

【0013】

【化11】



【0014】(式中 R^2 、 R^4 は $C_1 \sim C_{20}$ の有機基、 Y 、 Z は加水分解性基、 R^3 は2価の有機基、 n 、 p はそれぞれ0~2の整数である。なお、 n が2である場合、複数の R^2 は同一であっても異なっても良く、同様に p が2である場合、複数の R^4 は同一であっても異なっても良く、また $3-n$ が2以上の場合は複数の Y は同一であっても異なっても良く、同様に $3-p$ が2以上の場合は複数の Z は同一であっても異なっても良い。)で表されるシリコン化合物(B)とを(但し、一般式(I)における $m=2$ または3でかつ一般式(II)における $n=p=2$ の場合は除く。)、共加水分解・重縮合反応させて得られた有機質-無機質複合体粒子により達成される。本発明の有機質-無機質複合体粒子においては、平均粒子径が $5\mu m$ 以下であることが好ましい。

【0015】上記諸目的はまた、下記一般式(I)

【0016】

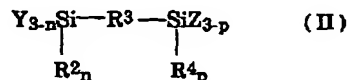
【化12】



【0017】(式中 R^1 は、 $C_1 \sim C_{20}$ の有機基、 X は加水分解性基、 m は0~3の整数である。なお、 m が2以上の場合は、複数の R^1 は同一であっても異なっても良く、また $4-m$ が2以上の場合は複数の X は同一であっても異なっても良い。)で表されるシリコン化合物(A)と、下記一般式(II)

【0018】

【化13】



【0019】(式中 R^2 、 R^4 は $C_1 \sim C_{20}$ の有機基、 Y 、 Z は加水分解性基、 R^3 は2価の有機基、 n 、 p はそれぞれ0~2の整数である。なお、 n が2である場合、複数の R^2 は同一であっても異なっても良く、同様に p が2である場合、複数の R^4 は同一であっても異なっても良く、また $3-n$ が2以上の場合は複数の Y は同一であっても異なっても良く、同様に $3-p$ が2以上の場合は複数の Z は同一であっても異なっても良い。)で表されるシリコン化合物(B)とを(但し、一般式

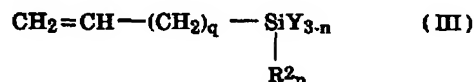
(I)における $m=2$ または3でかつ一般式(II)における $n=p=2$ の場合は除く。)、共加水分解・重縮合反応させることを特徴とする有機質-無機質複合体粒子の製造方法によっても達成される。

【0020】本発明の有機質-無機質複合体粒子の製造方法において、前記シリコン化合物(A)を酸の存在下で一部ないし全部加水分解して加水分解物および/またはその縮合物を得る加水分解工程と、前記加水分解物および/またはその縮合物を塩基の存在下で重縮合する重縮合工程を有し、この加水分解工程および重縮合工程のいずれか一方あるいは双方にシリコン化合物(B)を存在させてなるものであることが好ましい。

【0021】さらに、本発明の有機質-無機質複合体粒子の製造方法において、前記シリコン化合物(B)が、①下記一般式(III)で表わされる化合物と下記一般式(IV)で表される化合物との反応、②下記一般式(III)で表わされる化合物と下記一般式(V)で表される化合物との反応、または③下記一般式(VI)で表わされる化合物と下記一般式(VII)で表される化合物との反応によって得られたものであることが望ましい。

【0022】

【化14】



(式中、 q は0~20の整数である。)

【0023】

【化15】



【0024】

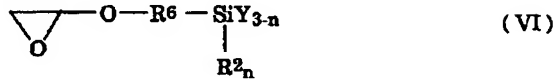
【化16】



(式中、R⁵は2価の有機基である。)

【0025】

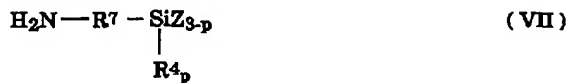
【化17】



(式中、R⁶は2価の有機基である。)

【0026】

【化18】



(式中、R⁷は2価の有機基である。)

【0027】また本発明の有機質-無機質複合体粒子の製造方法において、前記シリコン化合物(A)と前記シリコン化合物(B)の配合割合が、シリコン化合物(A)1モルに対して、シリコン化合物(B)0.001~1モルの割合であることが好ましい。

【0028】また本発明の有機質-無機質複合体粒子の製造方法において、上記シリコン化合物(A)が、上記一般式(I)においてm=0の化合物SiX₄、および上記一般式(I)においてm=1の化合物R¹SiX₃の混合物であり、かつSiX₄1~70モル%、R¹SiX₃99~30モル%の割合とされているものであることが望ましい。さらに本発明の有機質-無機質複合体粒子の製造方法において、前記酸が中和されることにより界面活性を発揮するものであることが好ましい。

【0029】上記諸目的はまた、前記した有機質-無機質複合体粒子または前記した製造方法により得られる有機質-無機質複合体粒子からなるトナー用添加剤によっても達成される。上記諸目的はさらに、前記トナー用添加剤を含有してなる静電荷像現像用トナーによっても達成される。

【0030】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施形態に基づきより詳細に説明する。本発明のトナー用添加剤は、上記一般式(I)で表されるシリコン化合物(A)と、上記一般式(II)で表されるシリコン化合物(B)とを、共加水分解・重縮合反応させて得られたものであり、ポリシロキサン骨格から成り、前記ポリシロキサン骨格中の2個以上の珪素原子が有機基(以下、2価の有機基と称す。)によって架橋され、2価の有機基中の炭素原子が前記ポリシロキサン骨格中の珪素原子に直接結合した有

機珪素を有する有機質-無機質複合体粒子である。

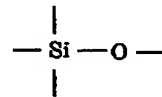
【0031】ポリシロキサン骨格は、粒子の硬度を上げる役割を果たし、2価の有機基は機械的強度(粒子の破壊強度)を上げる役割を果たす。ポリシロキサン骨格と2価の有機基の両方を有するため、該粒子をトナー用添加剤として使用した場合、感光面の汚染を抑制し流動性、転写性等が向上する。特にシリコン化合物(A)に2価の有機基を含有するシリコン化合物(B)を併用することで機械的強度のより優れた向上が望めるものである。

【0032】一方、ポリシロキサン骨格のみの粒子、例えばポリメチルシルセスキオキサン粒子を用いたトナーでは、機械的強度が小さいため、感光面が汚染され易くなり逆に流動性、転写性等が低下する。また有機ポリマー骨格のみの粒子、例えばポリメチルメタクリレート系粒子を用いたトナーでは、粒子の硬度が低いため、感光面が汚染され易くなり、流動性、転写性が低下する。また一般に該粒子では帯電保持率が低いため得られたトナーの帯電特性は不安定である。

【0033】また、本発明でいうポリシロキサン骨格とは、次式

【0034】

【化19】



【0035】で表されるシロキサン単位が連続的に化学結合して、三次元ネットワークを構成したものである。さらに本発明でいう有機珪素とは、2価の有機基中の炭素原子が上記シロキサン単位に含まれる珪素原子と直接化学結合したものを指す。

【0036】本発明の有機質-無機質複合体粒子の形状は、トナーの流動性、転写特性が向上するという点で球状が好ましい。さらに、この有機質-無機質複合体粒子の平均粒子径は、5μm以下の範囲が好ましく、より好ましくは0.01~2μm、さらに好ましくは0.03~1μm、最も好ましくは0.05~0.5μm程度であることが望ましい。平均粒子径が極端に小さいものであると、静電荷像現像用トナーに添加した場合に添加量を増やしても十分な帯電量が得られない虞れがあり、一方、極端に大きいものであると、各トナー粒子中に均一に配合させることが困難となるため、帯電量のバラツキが生じたり、トナーの流動性が低下する虞れが高いためである。

【0037】また、有機質-無機質複合体粒子の帯電保持率はトナーの帯電特性が向上する点で高い方が好ましく、具体的には後述する測定方法により、チャージ5分後の帯電保持率が30%以上、好ましくは40%以上、更に好ましくは50%以上である。

【0038】本発明の有機質-無機質複合体粒子は、一般式(I)

【0039】

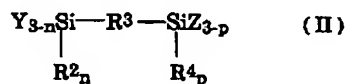
【化20】



【0040】(式中 R^1 は、 $C_1 \sim C_{20}$ の有機基、Xは加水分解性基、mは0~3の整数である。なお、mが2以上の場合は、複数の R^1 は同一であっても異なっても良く、また4-mが2以上の場合は複数のXは同一であっても異なっても良い。)で表されるシリコン化合物(A)と、下記一般式(II)

【0041】

【化21】



【0042】(式中 R^2 、 R^4 は $C_1 \sim C_{20}$ の有機基、Y、Zは加水分解性基、 R^3 は2価の有機基、n、pはそれぞれ0~2の整数である。なお、nが2である場合、複数の R^2 は同一であっても異なっても良く、同様にpが2である場合、複数の R^4 は同一であっても異なっても良く、また3-nが2以上の場合は複数のYは同一であっても異なっても良く、同様に3-pが2以上の場合は複数のZは同一であっても異なっても良い。)で表されるシリコン化合物(B)とを(但し、一般式(I)におけるm=2または3でかつ一般式(II)におけるn=p=2の場合は除く。)、共加水分解・重縮合反応させて得られる。

【0043】この発明に用いる、前記一般式(I)で表されるシリコン化合物(A)は、加水分解性基Xを1~4個有するものであり、加水分解性基Xとしては、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基から選ばれる1価の基である。これらの加水分解性基は、水により加水分解し、さらに縮合することによりポリシロキサン生成が可能であるためにこの発明に使用される。さらに前記一般式(I)におけるXは、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などといった $C_1 \sim C_5$ のアルコキシ基であることが望ましい。Xが、 $C_1 \sim C_5$ のアルコキシ基であると、後述するようにこのシリコン化合物

(A)を後述する一般式(II)で表わされるシリコン化合物(B)と共加水分解・重縮合した際に、副産物として生じた化合物が系外に容易に除去可能であり、不純物として残存しにくいためである。

【0044】上記一般式(I)における R^1 は、 $C_1 \sim C_{20}$ の有機基である。この有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基などといった $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基；フェニル基、メチルフェニル基などと $C_1 \sim C_{20}$ のアリール基(アルキルアリール基を含む)；さらに、アクリロキシアルキル基、メタクリロキシアルキル基、ビニル基、イソプロペニル基、1-アルケニル基、また

はイソアルケニル基などのラジカル重合性基を含有してなる $C_2 \sim C_{20}$ などが含まれ、またさらにこれらはグリシドキシ基、メルカプト基、アミノ基などの置換基を有していてもよい。

【0045】また前記一般式(I)におけるmが2の場合、2個の R^1 は互いに異なってもよいし、同じでもよい。mが3の場合、3個の R^1 は互いに異なってもよいし、2個以上が同じでもよい。4-mが2の場合、2個のXは互いに異なってもよいし、同じでもよい。4-mが3の場合、3個のXは互いに異なってもよいし、2個以上が同じでもよい。

【0046】この発明に用いられる前記一般式(I)で表わされる化合物の具体例としては、例えば以下のものがある。上記一般式(I)におけるm=0で示される化合物は、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン等のテトラアルコキシシラン化合物；テトラアセトキシシラン等のテトラアシルオキシシラン化合物等である。

【0047】上記一般式(I)におけるm=1で示される化合物は、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリアプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノプロピル)トリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、1-ヘキセニルトリメトキシシラン、1-オクタニルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリアセトキシシラン等のオルガノトリアルコキシシラン化合物、オルガノトリアシロキシシラン化合物等である。

【0048】上記一般式(I)におけるm=2で示される化合物は、ジメトキシジメチルシラン、ジエトキシ3-グリシドキシプロピルメチルシラン、ジメトキシジフェニルシラン、ジアセトキシジメチルシラン、ビス(γ -アクリロキシプロピル)ジメトキシシラン、ビス(γ -メタクリロキシプロピル)ジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン等のジオルガノジアルコキシシラン化合物、ジオルガノジアシロキシシラン化合物等である。

【0049】上記一般式(I)における $m=3$ で示される化合物は、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルジメチルエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルジメチルエトキシシラン、アセトキシトリメチルシラン等のトリオルガノアルコキシシラン化合物、トリオルガノアシロキシシラン化合物等である。

【0050】本発明においては、これらのシリコン化合物(A)のうち上記一般式(I)において $m=0$ の化合物 SiX_4 、および/または上記一般式(I)において $m=1$ の化合物 R^1SiX_3 を主として用いることが、望ましく、さらには R^1SiX_3 を必須とすることが、所望する硬度、機械的強度、疎水性等の特性を得られる有機質-無機質複合体粒子に付与する上から望ましく、特にシリコン化合物(A)が SiX_4 と R^1SiX_3 との混合物であり、かつ SiX_4 1~70モル%、好ましくは2~50モル%、より好ましくは5~40モル%、 R^1SiX_3 99~30モル%、好ましくは98~50モル%、より好ましくは95~60モル%の割合で配合されていることが好ましい。 R^1 は、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ のアルキル基、アルケニル基、アリール基から選ばれる少なくとも1種の基が好ましい。

【0051】また、一般式(I)で表されるシリコン化合物(A)のうち、 $m=0$ の化合物 SiX_4 として特に好ましくは、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等であり、また $m=1$ の化合物 R^1SiX_3 としては、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン等である。

【0052】なお、正の帯電特性を有する有機質-無機質複合体粒子を得ようとする場合には、一般式(I)で表されるシリコン化合物(A)の一部ないし全部として、 R^1 がアミノ基含有有機基である(なお、 m が2以上の場合は、少なくとも1つがアミノ基含有有機基であればよく、他はアミノ基を有しない有機基であってもよい。)ものを用いることが好ましい。アミノ基を含有するシリコン化合物(A)の例としては、3-(2-アミノエチルアミノプロピル)ジメトキシジメチルシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-ジメチルアミノプロピルトリエトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノプロピル)トリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、3-ジエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-

-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

【0053】一方、この発明に用いる、前記一般式(I)で表されるシリコン化合物(B)は、2価の有機基の両末端に直接結合した2個の珪素原子がそれぞれ加水分解性基YおよびZを各々1~3個有するものである。加水分解性基YおよびZとしては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基から選ばれる1価の基である。これらの加水分解性基は、水により加水分解し、さらに縮合することによりポリシロキサン生成が可能である。さらに前記一般式(II)におけるYおよびZは、前記一般式(I)におけるXと同様に、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などといった $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ のアルコキシ基であることが望ましい。YおよびZが、 $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ のアルコキシ基であると、前述したシリコン化合物(A)とこの一般式(II)で表わされるシリコン化合物(B)と共加水分解・重縮合した際に、副産物として生じた化合物が系外に容易に除去可能であるためである。

【0054】また上記一般式(II)における R^2 および R^4 は、前記一般式(I)における R^1 と同様に、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ の有機基である。この有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基などといった $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ のアルキル基；フェニル基、メチルフェニル基などと $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ のアリール基(アルキルアリール基を含む)；さらに、アクリロキシアルキル基、メタクリロキシアルキル基、ビニル基、イソプロペニル基、1-アルケニル基、またはイソアルケニル基などのラジカル重合性基を含有してなる $\text{C}_2\sim\text{C}_{20}$ などが含まれ、またさらにこれらはグリシドキシ基、メルカプト基、アミノ基などの置換基を有していてもよい。

【0055】前記一般式(II)における n が2の場合、2個の R^2 は互いに異なってもよいし、同じでもよい。同様に p が2の場合、2個の R^4 は互いに異なってもよいし、同じでもよい。3- n が2の場合、2個のYは互いに異なってもよいし、同じでもよい。3- n が3の場合、3個のYは互いに異なってもよいし、2個以上が同じでもよい。同様に、3- p が2の場合、2個のZは互いに異なってもよいし、同じでもよい。3- p が3の場合、3個のZは互いに異なってもよいし、2個以上が同じでもよい。

【0056】また R^2 および R^4 は $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ のアルキル基、アルケニル基、アリール基から選ばれる少なくとも一種の基が好ましい。さらに上記一般式(II)における R^3 としては、2価の有機基であれば特に限定されるものではないが、例えば、 $\text{C}_2\sim\text{C}_{20}$ のアルキレン基ないしアルケニレン基、またこのアルキレン基ないしアルケニレン基の炭素-炭素結合の一部を特性基により置換した構造、すなわち、主鎖中に1ないし複数の、例えば、チオ基(-S-)、イミノ基(-NH-)、スルフ

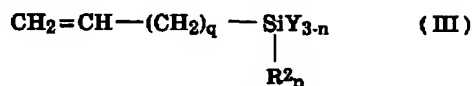
イニル基(—SO—)、スルフォニル基(—SO₂—)、カルボニル基(—CO—)、アゾ基(—N=N—)などといった特性基を有する2価の直鎖炭化水素基、さらにこれらに側鎖として水酸基、C₁～C₁₀の短鎖アルキル基、ハロゲン原子、アミノ基、エポキシ基、水酸基、フェニル基などの置換基を有するものなどが含まれる。

【0057】このような一般式(II)で表わされる化合物の具体例としては、例えば以下のようなものがある。

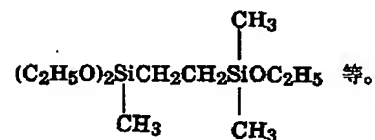
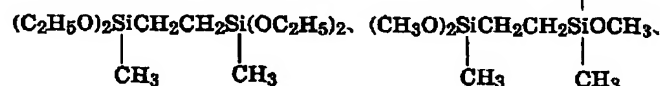
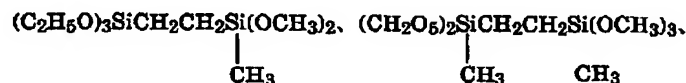
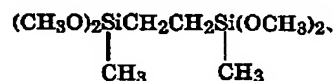
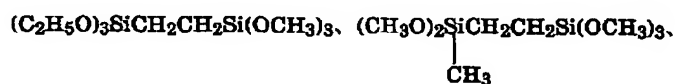
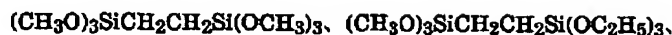
①下記一般式(III)で表される化合物と、一般式(I)で表される化合物とのヒドロシリル化反応物。

【0058】

【化22】

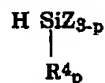


(式中、qは0～20の整数である。)



【0059】

【化23】



(IV)

【0060】具体的には例えば、以下に示されるようなものがある。一般式(III)におけるq=0の場合、

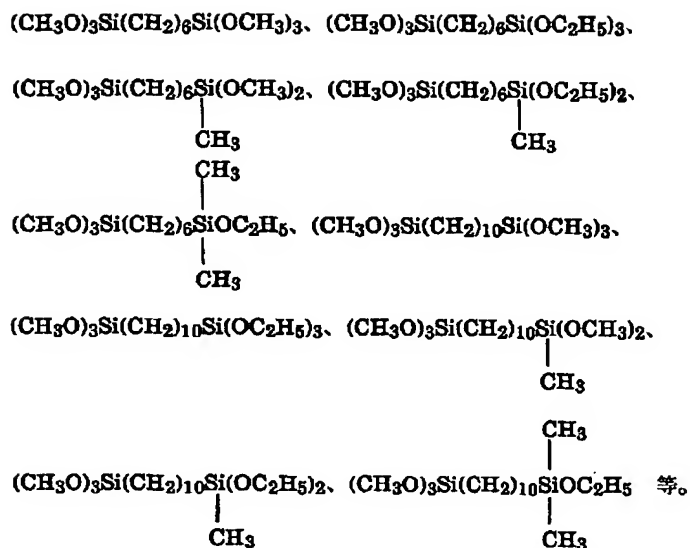
【0061】

【化24】

【0062】一般式(III)におけるq>0の場合、

【0063】

【化25】



【0064】②上記一般式(III)で表される化合物と、下記一般式(V)で表される化合物とのラジカル付加体。

【0065】

【化26】

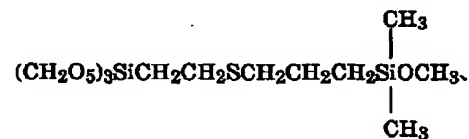
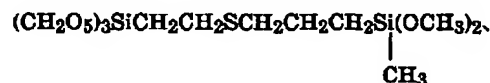
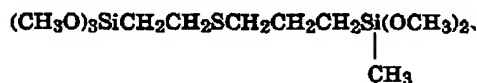
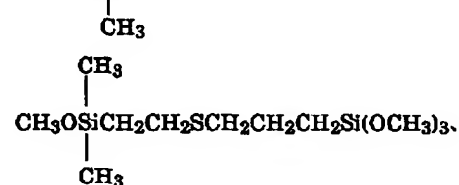


(式中、R⁵は2価の有機基である。)

【0066】具体的には例えば、以下に示されるようなものがある。一般式(III)におけるq=0の場合、

【0067】

【化27】



【0068】一般式(III)におけるq>0の場合、

【0069】

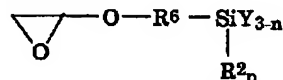
【化28】



【0070】③下記一般式(VI)で表される化合物と、一般式(VII)で表される化合物とのエポキシ開環反応物。

【0071】

【化29】

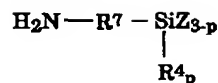


(VI)

(式中、R6は2価の有機基である。)

【0072】

【化30】



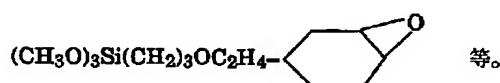
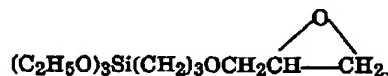
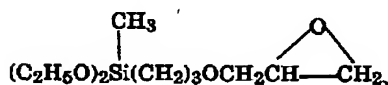
(VII)

(式中、R7は2価の有機基である。)

【0073】ここで一般式(VI)で表される化合物として具体的には例えば、以下に示されるようなものがある。

【0074】

【化31】

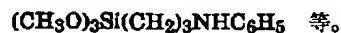
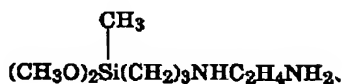


等。

【0075】ここで一般式(VII)で表される化合物として具体的には例えば、以下に示されるようなものがある。

【0076】

【化32】



【0077】本発明においては、これらのシリコン化合物(B)のうち上記一般式(II)においてn=p=0の化合物を主として用いることが望ましく、特に、これと前記シリコン化合物(A)として上記一般式(I)におけるm=0および/または1となる化合物とを組合せることが、所望する硬度、機械的強度、疎水性等の特性を得られる有機質-無機質複合体粒子に付与する上から望ましい。なお、前記シリコン化合物(A)として上記一

般式(I)におけるm=2および/または3となる化合物と、シリコン化合物(B)として上記一般式(II)においてn=p=2の化合物とを組合せることは、得られる粒子における有機質の割合が多くなりかつその骨格構造が十分に三次元化されず硬度、疎水性等が所望のものとはならないために避けるべきである。

【0078】なお、正の帯電特性を有する有機質-無機質複合体粒子を得ようとする場合には、一般式(II)で

表されるシリコン化合物(B)の一部ないし全部として、前記シリコン化合物(A)について述べたと同様に、その骨格中にアミノ基等の正帯電性特性基を有するものを用いることが好ましい。

【0079】このような一般式(I)で表されるシリコン化合物(A)および一般式(II)で表されるシリコン化合物(B)を用いて本発明に係る有機質-無機質複合体粒子を得るには、一般式(I)で表されるシリコン化合物(A)および一般式(II)で表されるシリコン化合物(B)化合物を、水を含む溶媒中で共加水分解・縮合することにより行なわれる。

【0080】ここで、前記シリコン化合物(A)と前記シリコン化合物(B)の配合割合としては、シリコン化合物(A)1モルに対して、シリコン化合物(B)0.001~1モル、より好ましくは0.002~0.5モル、さらに好ましくは0.01~0.3モルの割合であることが好ましい。シリコン化合物(B)が0.001モル未満では、得られる粒子の機械的強度が十分なものとならず、一方、1モルを越えると、得られる粒子が凝集しやすい虞れがあるためである。

【0081】共加水分解・縮合反応は、一括、分割、連続等任意の方法を取ることができる。加水分解や縮合させるにあたり、アンモニア、尿素、モノメチルアミン、ジメチルアミン、エタノールアミン等の有機アミン類、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシaid、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属ないしアルカリ土類金属の水酸化物等の触媒を用いてもよい。また、溶媒中には、水や触媒以外の有機溶剤が存在していてもよい。有機溶剤の具体例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル等のエステル類、イソオクタン、シクロヘキサン等の(シクロ)パラフィン類、ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類等が単独で、または、混合して用いられる。

【0082】加水分解と縮合は、例えば、上記した一般式(I)で表されるシリコン化合物(A)および一般式(II)で表されるシリコン化合物(B)またはその有機溶剤溶液を水を含む媒体に添加し、0~100℃、好ましくは0~70℃の範囲で30分~100時間攪拌することによって行われる。また、上記のような方法により得られた粒子を、種粒子として予め合成系に仕込んでおき、上記原料を添加して該種粒子を成長させていってもよい。

【0083】このようにして原料を、水を含む媒体中で適切な条件の下で加水分解、縮合させることにより、粒

子が析出しスラリーが生成する。析出した粒子は、一般式(I)で表されるシリコン化合物(A)および一般式(II)で表されるシリコン化合物(B)を共加水分解・縮合したので、平均粒子径が好ましくは5 μ m以下の任意の粒子径で、しかも、粒度分布のシャープな粒子である。ここで、適切な条件とは、例えば、得られるスラリーに対して、一般式(I)で表されるシリコン化合物(A)および一般式(II)で表されるシリコン化合物(B)の合計濃度については20重量%以下、水濃度については50重量%以上、触媒濃度については10重量%以下が好ましく用いられる。

【0084】加水分解・縮合で生成する粒子の平均粒子径は、水濃度、触媒濃度、有機溶剤濃度、原料濃度、原料の添加時間、温度、種結晶の濃度を、例えば、それぞれ、50~99.99重量%、0.01~10重量%、0~90重量%、0.1~30重量%、0.001~500時間、0~100℃、0~10重量%に設定することにより、本発明に係る有機質-無機質複合体粒子を上述の平均粒子径の範囲内にすることができる。

【0085】ここで本発明に係る製造方法として、好ましくは、前記シリコン化合物(A)を酸の存在下で一部ないし全部加水分解して加水分解物および/またはその縮合物を得る加水分解工程と、前記加水分解物および/またはその縮合物を塩基の存在下で重縮合する重縮合工程を有し、この加水分解工程および重縮合工程のいずれか一方あるいは双方にシリコン化合物(B)を存在させる。このような態様を取ると、高濃度でも加水分解工程において凝集せずに微細粒子が得られ易いものである。

【0086】第1工程の加水分解工程は、過剰の水に触媒となる有機酸を溶解させて水溶液として行なう。なお前記したような有機溶媒がさらに存在していても良い。また第2工程の重縮合工程は、塩基の水溶液またはこれと有機溶剤の混合液中で行なわれるが、第2工程においては、有機溶剤を併用することが微小な複合体粒子を得る上で好ましい。この第2工程では、塩基の水溶液またはこれと有機溶剤の混合液子を反応容器に仕込んだ後、この反応容器内に第1工程で得られた加水分解物および/またはその縮合物の水溶液、若しくはこの水溶液をさらに水および/または有機溶剤で希釈した溶液を添加し、さらに必要に応じてこれにシリコン化合物(B)を添加して、第1工程で得られた加水分解物および/またはその縮合物(ならびに必要に応じて添加されたシリコン化合物(B))を塩基と接触させることにより反応を行なうものである。なお、塩基の水溶液への第1工程で得られた加水分解物および/またはその縮合物の水溶液の添加方法、添加速度は特に限定されず、使用したシリコン化合物の種類、塩基の水溶液の組成、特に有機溶剤の有無等によって適宜決定される。

【0087】加水分解工程において用いられる酸触媒としては、例えば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、モノクロ

ロ酢酸、シュウ酸、クエン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ラウリル硫酸、ラウリン酸、ステアリン酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸、塩酸、硝酸、硫酸、炭酸等の無機酸などが例示できるが、このうち、ドデシルベンゼンスルホン酸、ラウリル硫酸、ラウリン酸、ステアリン酸などといった酸が、中和されることにより界面活性を発揮するものであることから望ましい。なお、少量で加水分解の反応速度を挙げ、かつ生成した加水分解物の部分縮合反応を抑制する面からはドデシルベンゼンスルホン酸、ラウリル硫酸といった強酸が好ましい。

【0088】一方、加水分解工程において得られた加水分解物および／またはその縮合物を重縮合する重縮合工程において用いられる塩基触媒としては、前記したようなアンモニア、尿素、有機アミン類、テトラメチルアンモニウムハイドロオキไซด์、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物等を用いることができるが、このうち、アンモニア、有機アミン類が、得られる粒子の用途を制限するような微量の不純物を残さないことから望ましく、特に毒性が低く、除去が容易なことからアンモニアが好ましい。

【0089】このようにして加水分解・縮合して生成した有機質-無機質複合体粒子を、濾過、遠心分離、減圧濃縮、噴霧乾燥、瞬間真空乾燥等の従来公知の方法を用いてスラリーより単離した後、空气中または窒素雰囲気中800℃以下の温度、好ましくは100～600℃の温度、更に好ましくは150～500℃の温度、最も好ましくは200～450℃の温度で乾燥および焼成のための熱処理を施すことにより、適当な帯電特性、ならびに適当な硬さ等の機械的強度等を有する本発明に係る有機質-無機質複合体粒子が得られる。

【0090】ここで上記したように、一般式(I)で示されるシリコン化合物(A)および一般式(II)で示されるシリコン化合物(B)を共加水分解・縮合して得られた有機質-無機質複合体粒子は、一般には(すなわち、上記したようにシリコン化合物(A)およびシリコン化合物(B)としてアミノ基のような正帯電性特性基を有するものを用いた場合以外)負の帯電特性を有する。この有機質-無機質複合体粒子は、そのまま、電荷制御、流動性付与等のためのトナー用添加剤として用いることができるが、この有機質-無機質複合体粒子表面に残存する水酸基の処理や負の帯電量を調節するために、さらにオルガノトリアルコキシシランやヘキサメチルジシラザンなどの珪素化合物又はテトラブチルチタネートなどのチタン化合物あるいはこれらの加水分解・縮合物で表面処理を行なうことができる。

【0091】一方、正の帯電特性を有する本発明に係るトナー用添加剤を得ようとする場合には、上記したように一般式(I)で示されるシリコン化合物(A)および／または一般式(II)で示されるシリコン化合物(B)の一部ないし全部として、アミノ基のような正帯電性特

性基を有するものを用いることが考えられる。

【0092】あるいはまた、上記のごとく共加水分解・縮合して得られた有機質-無機質複合体粒子を表面処理剤で後処理して正帯電特性を付与することも可能である。表面処理剤としては、上記したようなアミノ基含有シラン化合物、アルミニウムエチレート、アルミニウムイソプロピレート、モノ-sec-ブトキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウム-sec-ブチレート、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレートなどのアルミニウム化合物および／またはその部分加水分解・縮合物などを挙げるができる。

【0093】上記表面処理剤で後処理する方法としては、前記のごとく共加水分解・縮合して得られた有機質-無機質複合体粒子の表面が、上記の表面処理剤で被覆された状態にすることができるものであれば、どのような方法によってもよく、例えば、有機質-無機質複合体粒子を適当な容器中に投入し、次いで表面処理剤を投入したのち、攪拌しながら室温(25℃±5℃)～200℃程度の温度で10分～5時間混合し、接触させることにより行なうことができる。この場合に、表面処理剤をメタノールなどのアルコール溶液としたのち、これを徐々に滴下しながら混合・接触を行なうことによりさらに均一に処理できる。なお、有機質-無機質複合体粒子の表面に吸着させる表面処理剤の量は、付与しようとする帯電量に応じて表面処理剤の種類や処理時間及び有機質-無機質複合体粒子の粒径等を適宜選択することにより調整することができる。このようにして表面処理したのち、被処理物を例えばアルコール等で洗浄処理することにより不要物を除去して後処理された有機質-無機質複合体粒子を得ることができる。

【0094】本発明の静電荷像現像用トナーは、このようにして得られる特定の有機質-無機質複合体粒子からなるトナー用添加剤を含有してなるものであり、バインダーとなる結着用樹脂剤および着色剤を必須成分として含み、これ以外に、必要に応じて、オフセット防止剤、電荷制御剤等の通常のトナーに常用される添加剤が適宜配合されていてもよい。さらに、一成分系現像剤とする場合には公知のように磁性微粒子が添加される。このようなトナーの平均粒径としては、特に限定はないが、1～25μm、より好ましくは3～20μm程度が適当である。

【0095】このようなトナーにおける本発明に係る有機質-無機質複合体粒子からなるトナー用添加剤の含有量は、特に限定されるものではないが、例えば、0.01～20重量%、好ましくは0.03～10重量%、更に好ましくは0.05～5重量%程度である。この含有量が0.01重量%未満であると、流動性、転写特性が劣り、一方、20重量%を越えるものであると、定着性、転写性、流動性等の特性が低下してしまうと共に、トナーの調製が困難となるためである。

【0096】本発明に係る静電荷像現像用トナーの製法としては、前記手順で得られるトナー用添加剤を含有するものであれば特に限定されるものではなく、粉碎法、懸濁重合法および乳化重合法などの各種の製法が用いられ得る。また、トナー用添加剤の添加方法としても、トナー粒子内部に添加する、いわゆる内添の形態であっても、あるいはトナー粒子の表面部位に付着ないし添加する、いわゆる外添の形態であってもよい。しかしながら、長期にわたって良好な流動性、転写特性、帯電特性を有するトナーとするにはトナー粒子の表面に当該トナー用添加剤が存在する必要がある、その結果感光面での流動性、汚れ抑制による転写特性等が向上する。

【0097】さらに本発明に係る静電荷像現像用トナーに用いられ得る結着用樹脂剤および着色剤、その他、オフセット防止剤、磁性微粒子としては、特に限定されるものではなく、従来トナーの分野において使用されている各種のものをを用いることができる。従って、以下に何ら限定されるものではないが、結着用樹脂剤としては、例えば、スチレン系ポリマー、(メタ)アクリル酸ないし(メタ)アクリル酸エステル系ポリマー、ポリオレフィン系ポリマー、ポリエステル系ポリマー、ポリウレタン系ポリマー、ポリアミド系ポリマー、エポキシ系ポリマー等などが1種または複数種組合せて用いられる。また着色剤としては、カーボンブラック、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料・染料、ニグロシン系染料、体質顔料等が1種または複数種組合せて用いられ、磁性微粒子としては、鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属粉末、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の微粒子が用いられる。なお、カーボンブラックなどの着色剤は、親水性ポリマーなどのグラフト処理等により表面改質されているものがトナー粒子中での高い分散性を得ることができるために望まれる。また、オフセット防止剤としては、低分子量ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンワックス、パラフィンワックス、カルナウバワックス等の天然ワックス等が用いられ得る。

【0098】このように本発明に係る静電現像用トナーにおいては、前記有機質-無機質複合体粒子からなるトナー用添加剤を配合することにより、良好な流動性、転写特性、帯電特性を有し、光導伝体上に形成された静電荷像をカブリのない鮮明な画像に現像し得るものとなる。

【0099】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。なお、実施例及び比較例中の平均粒子径、 S_iO_2 含有率、コロナ帯電減衰、粒子強度は以下の方法で測定ないし評価した。

【0100】・平均粒子径

電子顕微鏡撮影像の任意の粒子100個の粒子径(X)を実測して次式により求めた。

【0101】

【数1】

$$\text{平均粒子径}(\overline{X}) = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

【0102】・チャージ5分後の帯電保持率

特願平5-246835号あるいは特願平6-220658号に記載されている原理に基づいたコロナ帯電特性測定装置を使用して、以下の方法で求めた。なおその原理も以下に示す。

【0103】(原理)チャージ後の5分後の帯電保持率とは、図1に示す装置により測定された値である。図1に示すように、コロナ帯電特性測定装置1は、被処理粉体をコロナ放電によって帯電させ表面電位を検出する測定部と、被処理粉体を搬送する搬送部と、この装置を制御する制御部とを備えている。装置1の構成要素は、ケーシング2A、2B、2C、2Dに取り付けまたは収容されている。

【0104】測定部は、高電圧調整用スライダック10、ネオントランス11、高電圧表示用電圧計13、コロナ放電電極30、表面電位検出器31、高電圧用ダイオード32を備えている。

【0105】ネオントランス11の一次側(入力側)には、高電圧調整用スライダック10が電気的に接続されている(図4参照)。スライダック10は、左下側に位置するケーシング2Aの内部に配設されている。ネオントランス11は、左上側に位置するケーシング2Bの内部に配設されている。

【0106】外部電源からの電圧がスライダック10を通してネオントランス11の一次側に入力しているときには、二次側に、トランス11の変圧比に応じて昇圧された高電圧(例えば数kV)が出力する。外部電源から電力が入力しているときには高電圧表示用ランプ14が点灯し、外部電源からの入力がないときにはランプ14が消灯する。トランス11の二次側から電力が出力しているときには高電圧表示用ランプ15が点灯し、二次側からの出力がないときにはランプ15が消灯する。ランプ14、15と電圧計13とは、ケーシング2Bの前面壁に設けられている。この前面壁は、内部のトランス11が見えるように、図示されていない。電圧計13は、ネオントランス11の一次側の電圧値を測定し、この一次側の電圧値に変圧比を乗じた値を二次側の電圧値として表示するように目盛られている。コロナ放電電圧は、電圧計13の表示値を使って、スライダック10で高精度に調整される。コロナ放電電極30は、真下に放電するように、装置1の中央のケーシング2Dの内部において搬送部の走路中央付近上部に設置されている。

【0107】ダイオード32は、ケーシング2Dの上面壁の外側に配備されていて、順方向のダイオード32Aと逆方向のダイオード32Bとを有し、スイッチ(図示されず)によりいずれか一方のダイオードがコロナ放電

電極30とネオントランス11の二次側との間に電氣的に接続されるようになっている。このスイッチにより、被処理粉体22の電荷の極性が選択される。ダイオード32Aが接続されている時には、被処理粉体22のが正に帯電する。ダイオード32Bが接続されている時には、被処理粉体22が負に帯電する。

【0108】表面電位検出器31は、ケーシング2Dの内部の、搬送部の走路一端寄り上部に設置されていて、この下端に振動電極(図示されない)を有する。表面電位検出器31は、この振動電極を介して被処理粉体22の表面電位を間接的に測定する。

【0109】搬送部は、装置のほぼ中央に設けられた搬送機構20により構成される。搬送機構20は、図2に示すように、搬送床27と、搬送台24と、移動用ワイヤ26と、駆動モータ28と、2本のレール49、50とを備えている。

【0110】搬送床27は、ケーシング2D内の底面上に設置されている。搬送床27上には、2本のレール49、50が平行に敷設されて走路を形成している。

【0111】搬送台24は、上面に被処理粉体22を載置するものであり、下面に取付けられた車輪24aがレール49、50上の正逆に転がることにより走路を往復移動する。

【0112】移動用ワイヤ26は、搬送床27の上下を通る閉ループを形成しており、搬送台24に取付けられ、走路上を通り走路両面に設置された滑車に掛けられている。

【0113】駆動モータ28は、ケーシング2Aの上面壁に取付けられており、ワイヤ26を往復移動させる。駆動モータ28は、この例においてはステッピングモータであるが、交流あるいは直流のサーボモータでも適用可能である。

【0114】走路他端上部のケーシング2D上面壁には、被処理粉体22を搬送台24に載置したり、あるいは、搬送台24から取出すための開閉可能な取出し口3が設けられている。

【0115】制御部は、図3に示すように、コントロールボックス40、取出し口位置検出器51、コロナ放電位置検出器52、測定位置検出器53、搬送制御回路55、放電制御回路56、表面電位検出回路57を備えている。

【0116】コントロールボックス40は、装置1のほぼ右下部のケーシング2C内部に配設されており、電源スイッチ41、電源スイッチ41の作動状態を表示する電源ランプ42、コロナ放電電極30に電圧を印加するための高電圧用スイッチ43、高電圧用スイッチ43の作動状態を表示する表示ランプ44、搬送台24を図示右方向に移動させる場合に操作する操作スイッチ45、操作スイッチ45の動作状態を表示する表示ランプ46、搬送台24を図示左方向に移動させる場合に操作す

る操作スイッチ47、操作スイッチ47の動作状態を表示する表示ランプ48を有しており、オペレータにより操作される。

【0117】取出し口位置検出器51は、走路他端のレール49(または50)横に設けられたセンサであり、搬送台24が取出し口3の下(原位置)に位置するときに位置検出信号を出力する。

【0118】コロナ放電位置検出器52は、走路中央のレール49(または50)横に設けられたセンサであり、搬送台24がコロナ放電電極30の真下に位置するときに位置検出信号を出力する。

【0119】制御部は、搬送制御ブロック59、放電制御ブロック60、測定制御ブロック61に分けられる。

【0120】搬送制御ブロック59は搬送制御回路55を備えている。搬送制御回路55は、コントロールボックス40からの搬送信号により駆動モータ28の回転方向および回転速度を制御する。搬送信号は、操作スイッチ45または操作スイッチ47がON側に操作されたときに出力される。駆動モータ28は、搬送信号によりワイヤ26を移動させることにより、搬送台24を移動させる。

【0121】放電制御ブロック60は放電制御回路56を備えている。放電制御回路56は、高電圧用スイッチ43のON操作によってコロナ放電信号を出力し、トランス11の一次側に電圧を入力させコロナ放電電極30よりコロナ放電を出力させる。放電制御回路56には、取出し位置検出器51とコロナ放電位置検出器52と表面電位測定位置検出器53とから位置検出信号が入力する。コロナ放電信号を出力している放電制御回路56は、検出器51および検出器53からの位置検出信号が入力しない場合のみ、検出器52から位置検出信号が入力した後、検出器52からの位置検出信号が入力しなくなるとコロナ放電を停止する。このため、コロナ放電しているコロナ放電電極30は、この真下を搬送台24が通過した直後に、コロナ放電を停止する。

【0122】測定制御ブロック61は、表面電位測定位置検出器53と表面電位検出回路57とレコーダ58とを備えている。表面電位検出回路57は、検出器53からの位置検出信号が入力していることを条件として、表面電位検出器31からの表面電位信号を検出する。レコーダ58は、検出された表面電位信号を時系列で表面電位として記録する。この記録は、検出器51および52からの位置検出信号が入力しておらず、かつ、検出器53からの位置検出信号が入力しているとき、つまり、搬送台24が表面電位検出器31の位置にあるときに行われる。

【0123】以上のようなコロナ帯電特性測定装置は、次のように動作させて帯電保持率を測定する(図4参照)。まず、電源スイッチ41をON操作する。高電圧用スイッチ43と搬送スイッチ45・47とはOFF状

態にしておく。取出し口3をあけて取出し口3の下に位置する搬送台24に被処理粉体22を載置した後、取出し口3を閉じて操作スイッチ47をON側に操作する。搬送制御回路55は、スイッチ47のON操作によって出力される搬送信号を受けて駆動モータ28を所定の方向に回転させる。これによって移動用ワイヤ26が駆動されて搬送台24が左側に移動し(図4の(A)参照)、取出し位置検出器51が位置検出信号を出力しなくなる。

【0124】左側に移動した搬送台24が、コロナ放電していないコロナ放電電極30の下を通過して(図4の(B)参照)、図4の(C)に示すように表面電位検出器31の真下に達したときに表面電位測定位置検出器53が位置検出信号を出力し、搬送制御回路55には搬送信号が入力しなくなり、搬送台24が表面電位検出器31の真下で自動停止する。このとき、表面電位測定位置検出器53が位置検出信号を出力し、検出器51および52が位置検出信号を出力せず、表面電位検出器31は被処理粉体22の表面電位信号を出力し、表面電位検出回路57が表面電位信号を検出する。レコーダ58は、検出された表面電位信号を成形後の表面電位A(V)として記録する。搬送台24の取出し位置から表面電位測定位置までの移動時間は1秒間以内である。

【0125】この記録が行われた後に、オペレータが操作スイッチ45をON側に操作する。搬送制御回路55は、スイッチ45のON操作によって出力される搬送信号を受けて駆動モータ28を所定の方向に回転させる。これによって移動用ワイヤ26が駆動されて搬送台24が右側に移動し、表面電位測定位置検出器53が位置検出信号を出力しなくなる。右側に移動した搬送台24が、コロナ放電していないコロナ放電電極30の下を通過して、図4の(A)に示すように取出し口3の真下に達したとき、取出し位置検出器51が位置検出信号を出力し、搬送制御回路55には搬送信号が入力なくなり、搬送台24が取出し口3の真下で自動停止する。

【0126】次に、ネオントランス11の二次側の出力電圧が3.6kVになるように、一次側の入力電圧をスライダック10で調整する。また、スイッチ(図示されず)により、順方向のダイオード32A(または逆方向のダイオード32B)をコロナ放電電極30とネオントランス11の二次側との間に電気的に接続して、被処理粉体22の電荷の極性を選択し、高電圧用スイッチ43をON側に操作する。この操作が行われた後に、オペレータが操作スイッチ47をON側に操作することにより、搬送台24が左側へ移動し始める。搬送台24がコロナ放電しているコロナ放電電極30の真下を通過する(図4の(B)参照)とき、被処理粉体22がコロナ放電の中を通り、選択された極性に瞬時に帯電する。搬送台24がコロナ放電電極30の真下を通過したときだけ、コロナ放電位置検出器52だけが位置検出信号を出

力する。この後、高電圧用スイッチ43は自動的にOFFになり、コロナ放電が終了する。

【0127】コロナ放電電極30の真下を通過した搬送台24が、図4の(C)に示すように表面電位検出器31の真下に達したときには、取出し位置検出器51とコロナ放電位置検出器52とが位置検出信号を出力せず表面電位測定位置検出器53だけが位置検出信号を出力する。この位置検出信号の出力により、搬送制御回路55に搬送信号が入力しなくなって表面電位検出器31の真下で自動停止するとともに、表面電位検出器31が振動電極を介して検出した被処理粉体22の表面電位信号を出力し、表面電位検出回路57が表面電位信号を検出し、レコーダ58はこの検出される表面電位信号を被処理粉体22の表面電位として時系列で記録する。最初に検出された表面電位信号がコロナ帯電直後の表面電位B₁(V)、5分後に検出された表面電位信号がコロナ帯電後の5分後の表面電位B₂(V)である。取出し位置から表面電位測定位置までの搬送台24の移動時間は1秒間である。

【0128】なお、以上の一連の操作が終了し、搬送台24を取出し位置まで移動させるには、操作スイッチ45をON側に操作すれば良い。

【0129】被処理粉体に対しては正負いずれの帯電をも行えるようにしてあり、コロナ放電電極と表面電位検出器とは所定の距離離間して設け、また、これらは同時に動作することがないので、被処理粉体の帯電特性(表面電位の経時変化状態、減衰特性)をノイズなどによる外乱に影響されことなく正確に測定することができる。

【0130】(測定方法)直径7.6cm、深さ0.5cmの金属製セル中に、直径5cm、高さ0.3cmに成形した被処理粉体を入れて成形体上面を平坦にし、20℃、60%RHで一晩静置後、この金属製セルを搬送台に乗せ上述の装置において(コロナ放電時のコロナ放電電極への印加電圧3.6kVとし、被処理粉体が負又は正に帯電するようにダイオードを設定した。)測定した、成形一晩静置後の表面電位(A)、コロナ帯電直後の表面電位(B₁)、コロナ帯電後の5分後の表面電位(B₂)を使って下式によりチャージ5分後の帯電保持率を計算する。なお測定も20℃、60%RHの雰囲気下で行う。

【0131】

【数2】

$$E = \frac{Q_3 - Q_1}{Q_2 - Q_1} \times 100(\%) = \frac{CB_2 - CA}{CB_1 - CA} \times 100(\%)$$

$$= \frac{B_2 - A}{B_1 - A} \times 100(\%)$$

【0132】(ここで、Eはチャージ5分後の帯電保持

率(%)であり、 Q_1 は成形一晩静置後の帯電量であり、 Q_2 はコロナ帯電直後の帯電量であり、 Q_3 はコロナ帯電後の5分後の帯電量であり、Cは被処理粉体の静電容量であり、Aは成形一晩静置後の表面電位(V)であり、 B_1 はコロナ帯電直後の表面電位(V)であり、 B_2 はコロナ帯電後の5分後の表面電位(V)である。))。

【0133】・粒子強度の評価方法

粒子0.1gをメタノール5gに混合し、超音波分散後、該スラリーを走査型電子顕微鏡(SEM)用の試料ステージへ滴落した。次に90℃で加熱してメタノールを蒸発させた後、スパーテルで試料を引掻いた後SEM観察した。スパーテルで引掻いた所の粒子が、引掻いていない所の粒子に比較し砕けて破砕状の微細粒子となっている場合、粒子の強度が低いとみなした(表中×と表す。)また破砕状の微細粒子となっていない場合、粒子強度が高いとみなした(表中○と表す。))。

【0134】実施例1

ビニルトリメトキシシラン74g、トリエトキシシラン82gおよび0.15重量%塩化白金酸のメタノール溶液1gを混合し、60℃で加熱し、ヒドロシリル化反応を行いトリエトキシシリルエチルトリメトキシシランを得た。

【0135】次にシリコン化合物(A)としてビニルトリメトキシシラン36g(0.243モル)およびテトラメトキシシラン10g(0.066モル)、シリコン化合物(B)として上記により得たトリエトキシシリルエチルトリメトキシシラン10g(0.032モル)、並びにトデシルベンゼンスルホン酸水溶液45gを混合し、80℃に加熱して30分間かけて加水分解して透明な溶液とし、冷却後メタノール40gを添加してB液とした。

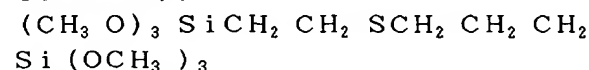
【0136】一方、水500g、25重量%アンモニア溶液14gを混合してA液を別途調製し、このA液中にB液を2時間かけて滴下して重縮合反応を行った。得られた懸濁体を噴霧乾燥後、200℃で2時間 N_2 雰囲気中で焼成し、さらにジェットミル粉碎分級して複合体粒子(1)を得た。

【0137】得られた複合体粒子(1)の平均粒子径は0.24 μm であり、粒子強度は高かった。また該粒子(1)のコロナ帯電減衰を測定したところ、チャージ5分後の帯電保持率は95%であった。

【0138】実施例2

ビニルトリメトキシシラン74g、メルカプトプロピルトリメトキシシラン98g、2,2'-アゾビスイソブ

チロニトリル0.86gを混合し、ラジカル付加反応させることにより、



を得た。これをシリコン化合物(B)とした。

【0139】次にシリコン化合物(A)として、ビニルトリメトキシシラン36g(0.243モル)およびテトラメトキシシラン10g(0.066モル)、並びにトデシルベンゼンスルホン酸水溶液45gを混合し、80℃に加熱して30分間かけて加水分解して透明な溶液とし、冷却後及びメタノール40gおよび前記シリコン化合物(b)5.5g(0.16モル)を添加して添加してB液とした。

【0140】一方、水500g、25重量%アンモニア溶液14gを混合してA液を別途調製し、このA液中にB液を1時間かけて滴下して重縮合反応を行った。得られた懸濁体を濾過により固液分離し、得られたケーキに対し、水による洗浄と濾過を繰り返した後、200℃で2時間 N_2 雰囲気中で焼成し、さらにジェットミル粉碎分級して複合体粒子(2)を得た。得られた複合体粒子(2)の平均粒子径は0.92 μm であり、粒子強度は高く、チャージ5分後の帯電保持率は93%であった。

【0141】実施例3～5

実施例1においてシリコン化合物(A)、(B)およびその量を表1に示したようにした以外は、実施例1と同様にして複合体粒子(3)～(5)を得た。その分析結果を表2に示す。

【0142】比較例1

実施例1において、シリコン化合物(B)を用いないでB液を調製した以外は、実施例1と同様にして比較用複合体粒子(6)を得た。得られた比較用複合体粒子(6)の分析結果を表2に示す。

【0143】比較例2

実施例1において、シリコン化合物(A)としてビニルトリメトキシシラン36g(0.243モル)、テトラメトキシシラン10g(0.066モル)、シリコン化合物(b)としてトリエトキシシリルエチルトリメトキシシラン10g(0.032モル)およびメタノール40gを混合したものをB液とした(トデシルベンゼンスルホン酸水溶液による加水分解工程を行っていない。)。次いで実施例1と同様にしてA液を攪拌しながらB液を滴下したところB液を約1/3量滴下したところでひどい凝集が発生し、攪拌できなくなった。

【0144】

【表1】

	シリコン化合物(A) 種類 量(モル)	シリコン化合物(B) 種類 量(モル)
実施例1	ビニルトリメトキシシラン 36g (0.243モル) テトラメトキシシラン 10g (0.066モル)	トリエトキシシリルエチルトリ メトキシシラン 10g(0.032モル)
実施例2	ビニルトリメトキシシラン 36g (0.243モル) テトラメトキシシラン 10g (0.066モル)	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 5.5g(0.066モル)
実施例3	ビニルトリメトキシシラン 30g (0.203モル) メチルトリメトキシシラン 6g (0.044モル) テトラメトキシシラン 10g (0.066モル)	トリエトキシシリルエチルトリ メトキシシラン 1g(0.004モル)
実施例4	ビニルトリメトキシシラン 18g (0.122モル) テトラメトキシシラン 5g (0.033モル)	3-アミノプロピルトリメトキシシラン と3-グリシドキシプロピルトリメトキ シシランの反応物 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCH}_2\text{CHO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ OH 1.2g(0.003モル)
実施例5	ビニルトリメトキシシラン 36g (0.243モル) テトラメトキシシラン 10g (0.066モル) 3-アミノプロピルトリ メトキシシラン 3g (0.006モル)	トリエトキシシリルエチルトリ メトキシシラン 10g(0.032モル)
比較例1	ビニルトリメトキシシラン 36g (0.243モル) テトラメトキシシラン 10g (0.066モル)	—

【0145】

【表2】

	複合体 粒子番号	平均粒子径 (μm)	チャージ5分後 の帯電保持率 (%)	粒子強度
実施例1	(1)	0.24	95	○
実施例2	(2)	0.92	93	○
実施例3	(3)	0.40	94	○
実施例4	(4)	0.08	75	○
実施例5	(5)	0.63	78	○
比較例1	(6)	0.30	89	×
比較例2	重縮合反応中にひどい凝集発生			

【0146】実施例6

スチレン-*n*-ブチルアクリレート共重合体からなる結着用樹脂剤に、着色剤スチレン-*n*-ブチルアクリレート共重合体からなる結着用樹脂剤に、着色剤としてカーボンブラックを分散させた平均粒子径8~12 μm のトナー100gに対し、複合体粒子(1)1gをヘンシェ

ルミキサーを用いて混合し、本発明のトナー(1)を得た。

【0147】トナー(1)を市販の複写機に入れ、5万枚の連続複写試験を行なったところ、画像にカブリは生じなかった。初期及び5万枚複写後の帯電量は-28 $\mu\text{C/g}$ および-30 $\mu\text{C/g}$ であった。さらに高温多湿

(30℃、85%RH)の環境下においても良好な画像を示した。高温多湿時の帯電量は $-27\mu\text{C/g}$ であった。また感光面に残留するトナーのクリーニング性は良好であり、感光面のキズやフィルミングの発生もなかった。

【0148】なお、複合体粒子(1)を混合しないで得たトナーの帯電量は $-28\mu\text{C/g}$ であり、複合体粒子(1)の混合によりトナーの帯電量の変化はなかった。この複合体粒子(1)を混合していないトナーは、流動性が悪く、複写機のトナー供給部で詰まりが発生すると共に、クリーニング不良および感光面のキズやフィルミングが多発した。

【0149】実施例7～8

実施例6において複合体粒子(1)の代わりに複合体粒子(2)～(3)を用いてトナー(2)～(3)を得、連続複写試験を行った。得られた結果を表3に示す。

【0150】実施例9～10

実施例6において、スチレン- n -ブチルアクリレート共重合体からなる結着用樹脂剤に、着色剤としてカーボンブラック、電荷制御剤としてニグロシンを分散させた平均粒子径10～15 μm のトナー100gに対して、複合体微粒子(4)または(5)を各1gを用いた以外は実施例6と同様にして、トナー(4)および(5)を得、連続複写試験を行った。得られた結果を表3に示す。なお、複合体粒子を用いないで得たトナーの帯電量は $+20\mu\text{C/g}$ であった。

【0151】比較例3

実施例6において複合体粒子(1)の代わりにポリメチ

ルシルセスキオキサン粉末(東芝シリコン製、トスパール103、平均粒子径0.32 μm)を用いたトナー(6)を得、連続複写試験を行った。得られた結果を表3に示す。なお、ポリメチルシルセスキオキサン粉末の機械的強度(破壊強度)が小さいため、ヘンシェルミキサーでの混合時において、0.05 μm 未満の微粒子に破碎され、カブリの発生、クリーニング不良、感光面のキズ発生、フィルミング発生が生じた。

【0152】比較例4

実施例6において、複合体粒子(1)の代わりに疎水性コロイダルシリカ(日本アエロジル社製、Aerosil R972、平均粒子径0.016 μm)を用いた以外は、実施例6と同様にして、疎水性コロイダルシリカを用いたトナー(7)を得、連続複写試験を行った。得られた結果を表3に示す。

【0153】比較例5

実施例6において複合体粒子(1)の代わりに比較用複合体粒子(6)を用いた以外は実施例6と同様にして、比較用複合体粒子(6)を用いたトナー(8)を得、連続複写試験を行った。得られた結果を表3に示す。なお、比較用複合体粒子(6)の機械的強度(破壊強度)が小さいため、ヘンシェルミキサーでの混合時において、0.05 μm 未満の微粒子に破碎され、カブリの発生、クリーニング不良、感光面のキズ発生、フィルミング発生が生じた。

【0154】

【表3】

	通常試験時			高温多湿時		クリーニング性	感光面のキズ	感光面上のフィルミング
	カブリの発生	帯電量 $\mu\text{C/g}$		カブリの発生	帯電量 $\mu\text{C/g}$			
		初期	5万枚複写後					
実施例6	無	-28	-30	無	-27	良好	無	無
実施例7	無	-29	-29	無	-26	良好	無	無
実施例8	無	-28	-28	無	-27	良好	無	無
実施例9	無	+18	+16	無	+16	良好	無	無
実施例10	無	+18	+17	無	+17	良好	無	無
比較例3	無	-24	-20	24000枚で発生	-19	5万枚中6回発生	有	有
比較例4	33000枚で発生	-23	-11	19000枚で発生	-10	5万枚中2回発生	有	有
比較例5	45000枚で発生	-25	-20	23000枚で発生	-18	5万枚中5回発生	無	有

【0155】

【発明の効果】以上述べたように本発明は、前記一般式(I)で表されるシリコン化合物(A)と、前記一般式(II)で表されるシリコン化合物(B)とを共加水分解

・重縮合反応させて得られた有機質-無機質複合体粒子であるから、硬度、機械的強度、弾性、疎水性等といった諸特性に優れたものであり、例えば、トナー用添加剤としてトナー粒子に含有させると、感光体表面を傷付け

たり汚染することなく、流動性向上と所定の帯電量を有しかつ長時間安定した帯電保持率を有するといった帯電安定性を付与することができるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例において帯電保持率を測定するのに用いたコロナ帯電特性測定装置の構成を模式的に示す断面図、

【図2】 前記コロナ帯電特性測定装置の搬送機構の構成を模式的に示す平面図、

【図3】 前記コロナ帯電特性測定装置の制御部の構成を模式的に示す回路図、

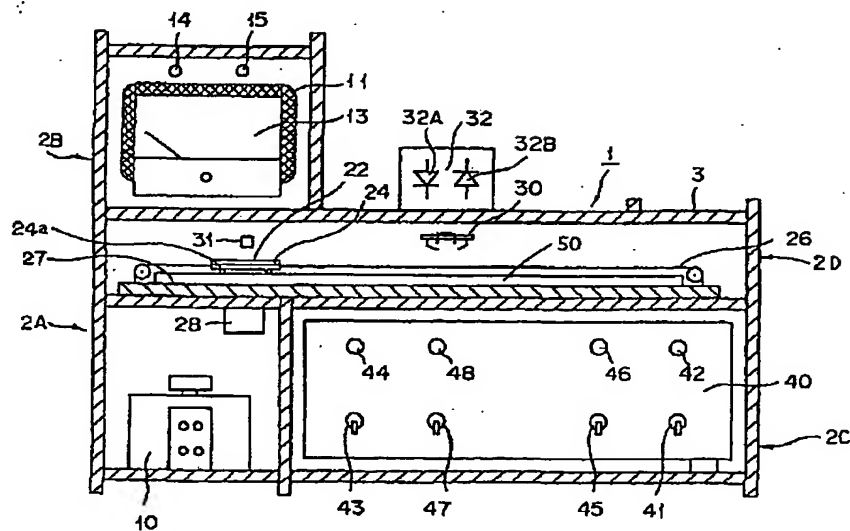
【図4】 (A)～(C)はそれぞれ前記帯電保持率測定時におけるコロナ帯電特性測定装置の動作状態を示す平面図である。

【符号の説明】

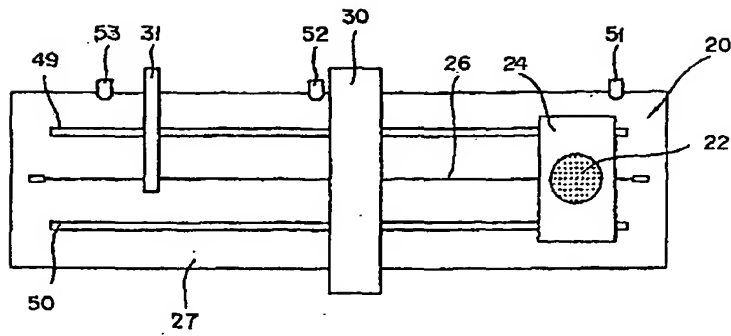
1…コロナ帯電特性測定装置、
2A、2B、2C、2D…ケーシング、
3…取出し口、
10…高電圧調整用スライダック、
11…ネオントランス、
13…高電圧表示用電圧計、
20…搬送機構、
22…被処理粉体、

24…搬送台、
26…移動用ワイヤ、
27…搬送床、
28…駆動モータ、
30…コロナ放電電極、
31…表面電位検出器、
32…高電圧用ダイオード、
40…コントロールボックス、
41…電源スイッチ、
43…高電圧用スイッチ、
45、47…操作スイッチ、
49、50…レール、
51…取出し口位置検出器、
52…コロナ放電位置検出器、
53…表面電位測定位置検出器、
55…搬送制御回路、
56…放電制御回路、
57…表面電位検出回路、
58…レコーダ、
59…搬送制御ブロック、
60…放電制御ブロック、
61…測定制御ブロック。

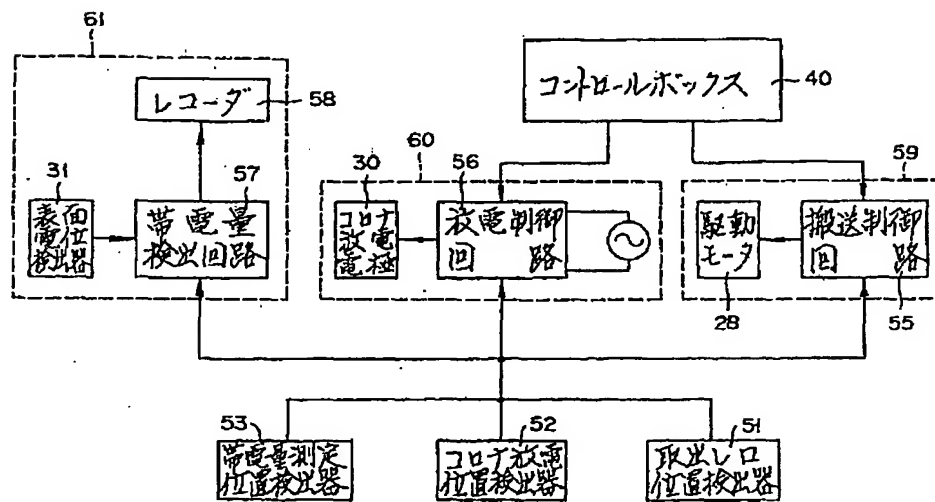
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

